(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-292850A) (P2003-292850A) (43)公開日 平成15年10月15日(2003.10.15)

(51) Int. Cl. 7		識別記	号		FI				テーマコ・	-ド(参考)
C 0 9 D	11/00				C 0 9 D	11/00			2C056	5
В41Ј	2/01				B 4 1 M	5/00		В	2H086	3
B 4 1 M	5/00							Е	4J039)
					C O 9 B	29/036				
// C09B	29/036					29/042				
	審査請求 未	詩求	請求項の数 5	OL			(全2	9頁	ī)	最終頁に続く
(21)出願番号	特願2	002-102	2659 (P2002-102659)		(71)出願人	00000520	11			
()	132,25	002 102	1000 (12002 102003)		(11) [[[]]	富士写真	_	ん株を	た会社	
(22) 出願日	· 平成14	4年4月4	日 (2002. 4. 4)			神奈川県				∶ ti b
		- , -, -,	,		(72)発明者					
					,,,,,,,			と中国	200番	地 富士写真
						フイルム				
					(74)代理人	10010564	7			
						弁理士	小栗 昌	平	(外4	名)
-										
				- 1						

(54) 【発明の名称】インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 品質が高い画像の形成が可能で、保存性に優れ、しかもインクジェットヘッドでのインクの乾きが無く、吐出安定性が高いインクジェット記録用インクを提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (1) で表される少なくとも 1種の染料を、水性媒体中に溶解または分散してなり、消泡剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (1) で表される少なくとも 1種の染料を、水性媒体中に溶解または分散してなり、 消泡剤を含有することを特徴とするインクジェット記録 用インク。

一般式(1)

【化1】

$$A-N=N-R^{5}$$

$$G$$

$$R^{5}$$

$$R^{6}$$

一般式(1)において、Aは5員複素環基を表す。B¹ およびB²は各々=CR¹-、-CR²=を表すか、ある いはいずれか一方が窒素原子、他方が=CR1-または -CR²=を表す。R⁵およびR⁶は各々独立に水素原子 または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、 複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリー ルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスル ホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイ ル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても 20 良い。G、R1およびR2は各々独立して、水素原子また は置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族 基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、 カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオ キシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル 基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、 複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カ ルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、 アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシル アミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アル 30 いこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できる コキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニル アミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスル ホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ 基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、 アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環 スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスル フィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル 基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置 換されていても良い。R¹とR⁵、あるいはR⁵とR⁵が結 合して5~6員環を形成しても良い。

【請求項2】 前記消泡剤の含有量が0.001~5質 量%であることを特徴とする請求項1記載のインクジェ ット記録用インク。

【請求項3】 ベタイン系界面活性剤を含有することを 特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット記録 用インク。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のインク ジェット記録用インクを用いることを特徴とするインク ジェット記録方法。

【請求項5】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する 50 受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて 吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット 記録方法であって、インク滴が請求項1~3のいずれか に記載のインクジェット記録用インクからなることを特 徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、記録画像の品質が 高く、吐出安定性に優れ、しかも得られた画像の保存性 10 が優れたインクジェット記録用インクに関する。

[0002]

【従来の技術】近年、コンピューターの普及に伴いイン クジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、 フィルム、布等に印字するために広く利用されている。 インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を 加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡 を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方 式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式が ある。これらのインクジェット記録用インクとしては、 水性インク、油性インク、あるいは固体(溶融型)イン クが用いられる。これらのインクのうち、製造・取り扱 い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっ ている。

【0003】これらのインクジェット記録用インクに用 いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこ と、高濃度記録が可能であること、色相が良好であるこ と、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れてい ること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこ と、インクとしての保存性に優れていること、毒性がな ことが要求されている。しかしながら、これらの要求を 高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難 しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光堅牢性に優 れた色素が強く望まれている。

【0004】既にインクジェット用として様々な染料や 顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、未だ に全ての要求を満足する色素は、発見されていないのが 現状である。カラーインデックス (C. I.) 番号が付与 されているような、従来から良く知られている染料や顔 料では、インクジェット記録用インクに要求される色相 と堅牢性とを両立させることは難しい。

【0005】一方、インクを調液する際にインク中の微 小な気泡の除去が重要となる。インク中の微小な気泡の 除去が不十分であると、インクジェットヘッドでのイン クの詰まり等、吐出安定性が損なわれるという問題があ る。インクへの物性調整及び紙への浸透性向上の目的で インク中に界面活性剤を添加することがよく行われる が、この場合界面活性剤が気泡の発生の要因の一つとな り、気泡除去の問題がより重要となる。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】従って本発明が解決し ようとする課題は、取り扱い性・臭気・安全性等の観点 から水性インクにおいて、品質が高い画像の形成が可能 で、画像保存性に優れ、しかもインクジェットヘッドで のインクの乾きが無く、吐出安定性が高いインクジェッ ト記録用インクを提供することである。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、下記 1)~5)によって達成された。

1) 下記一般式(1) で表される少なくとも1種の染料 10 5) を、水性媒体中に溶解または分散してなり、消泡剤を含 有することを特徴とするインクジェット記録用インク。 一般式(1)

[0008]

【化2】

$$A-N=N-R^5$$

$$G$$

【0009】一般式(1)において、Aは5員複素環基 20 を表す。B¹およびB²は各々=CR¹-、-CR²=を表 すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=CR ¹ーまたは-CR²=を表す。R⁵およびR⁶は各々独立に 水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳 香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル 基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、ア ルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはス ルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換さ れていても良い。G、R¹およびR²は各々独立して、水 素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原 子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボ キシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、 アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル 基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール オキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオ キシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニル オキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ 基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミ ノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシ カルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、ア 40 リールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ・ 基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素 環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル 基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、ア リールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルフ ァモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素 原子は置換されていても良い。R¹とR5、あるいはR5 とR⁶が結合して5~6員環を形成しても良い。

【0010】R¹とR⁵、あるいはR⁵とR°が結合して5 ~6員環を形成しても良い。

- 2) 前記消泡剤の含有量が0.001~5質量%であ ることを特徴とする上記1)に記載のインクジェット記
- ベタイン系界面活性剤を含有することを特徴とす る上記1)又は2)に記載のインクジェット記録用イン ク。
- 4) 上記1)~3)のいずれかに記載のインクジェッ ト記録用インクを用いることを特徴とするインクジェッ ト記録方法。
- 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を 有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出さ せ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方 法であって、インク滴が上記1)~3)のいずれかに記 載のインクジェット記録用インクからなることを特徴と するインクジェット記録方法。

[0011]

30

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明 する。本発明のインクジェット記録用インクにおいて使 用する染料は、芳香族含窒素6員複素環をカップリング 成分と有するアゾ染料であり、一般式(1)で表され る。一般式(1)において、Aは5員複素環基を表す。 B¹およびB²は各々=CR¹-、-CR²=を表すか、あ るいはいずれか一方が窒素原子、他方が=CR¹ーまた は-CR²=を表す。R⁵およびR⁶は各々独立に水素原 子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族 基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ア リールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル スルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファ モイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されてい ても良い。G、R¹およびR²は各々独立して、水素原子 または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪 族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル 基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリー ルオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、ア シル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ 基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ 基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキ シ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、 アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ 基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカ ルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリ ールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、 ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チ オ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、 複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリー ルスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモ イル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子 は置換されていても良い。R¹とR5、あるいはR5とR6 が結合して5~6員環を形成しても良い。

50 【0012】一般式(1)の染料について更に詳細に説

明する。 一般式(1)

[0013] [化3]

【0014】一般式(I)において、Aは5員複素環基を表す。複素環のヘテロ原子の例には、N、O、および 10 Sを挙げることができる。好ましくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンソイソチアゾール環を挙げる事ができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式(a)から(f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。 20

[0015]

【化4】

(c)
$$N \rightarrow R^{12}$$
 (d) $N \rightarrow N$ $S \rightarrow R^{13}$

(e)
$$R^{14}$$
 R^{15} R^{19} R^{19} R^{20}

【0016】上記一般式 (a) から (f) において、R 7からR²⁰は一般式 (1) におけるG、R¹、R²と同じ 40 置換基を表す。一般式 (a) から (f) のうち、好ましいのは一般式 (a)、(b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式 (a)で表されるピラゾール環である。一般式 (1) において、B¹およびB²は各々=CR¹ーおよびーCR²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=CR¹ーまたは一CR²=を表すが、各々=CR¹ー、一CR²=を表すものがより好ましい。R⁵およびR⁶は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカル 50

ボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル 基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ま たはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は 置換されていても良い。R⁵、R⁶は好ましくは、水素原 子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキ ルまたはアリールスルホニル基を挙げる事ができる。さ らに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル 基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も 好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。 該各置換基の水素原子は置換されていても良い。ただ し、R⁵およびR⁶が同時に水素原子であることはない。 【0017】G、R¹およびR²は各々独立して、水素原 子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂 肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル 基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリー ルオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、ア シル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ 基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ 基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキ 20 シ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、 アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ 基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカ ルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリ ールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、 ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チ オ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、 複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリー ルスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモ イル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子 30 は置換されていても良い。Gとしては水素原子、ハロゲ ン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキ シ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキ シ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルフ ァモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ア リールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリー ルチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好まし くは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ 基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ 基、アミノ基またはアシルアミノ基であり、中でも水素 40 原子、アミノ基 (好ましくは、アニリノ基)、アシルア ミノ基が最も好ましい。該各置換基の水素原子は置換さ れていても良い。

【0018】R¹、R²として好ましいものは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げる事ができる。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。R¹とR⁵、あるいはR⁵とR⁶が結合して5~6員環を形成しても良い。Aが置換基を有する場合、またはR¹、R²、R⁵、R⁶またはGの置換基が更に置換基を有する場合の置換基とし

きる。本発明の染料が水溶性染料である場合には、A、 R¹、R²、R⁵、R⁶、G上のいずれかの位置に置換基と してさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。 置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カル ボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が 含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシ ル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカ ルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、 ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、 塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、 アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウム イオン、カリウムイオン) および有機カチオン (例、テ トラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジ ウムイオン、テトラメチルホスホニウム) が含まれる。

【0019】本明細書において使用される用語(置換 基)について説明する。これら用語は一般式 (1) 及び 後述の一般式(la)における異なる符号間であっても 共通である。

【0020】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素 20 原子および臭素原子が挙げられる。

【0021】脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、 アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換 アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を 意味する。本明細書で、「置換アルキル基」等に用いる 「置換」とは、「アルキル基」等に存在する水素原子が 上記G、R¹、R²で挙げた置換基等で置換されているこ とを示す。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環 を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1~2 0 であることが好ましく、1~16であることがさらに 30 好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリ ール部分はフェニル基またはナフチル基であることが好 ましく、フェニル基が特に好ましい。脂肪族基の例に は、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、 t-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル 基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スル ホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル 基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、および アリル基を挙げることができる。

【0022】芳香族基はアリール基および置換アリール 40 基を意味する。アリール基は、フェニル基またはナフチ ル基であることが好ましく、フェニル基が特に好まし い。芳香族基の炭素原子数は6~20であることが好ま しく、6から16がさらに好ましい。芳香族基の例に は、フェニル基、pートリル基、pーメトキシフェニル 基、o-クロロフェニル基およびm-(3-スルホプロ ピルアミノ)フェニル基が含まれる。

【0023】複素環基には、置換複素環基が含まれる。 複素環基は、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複 素環が縮合していてもよい。前記複素環基としては、5 50

員または6員環の複素環基が好ましい。前記置換基の例 には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル 基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ 基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水 性基などが含まれる。前記複素環基の例には、2-ピリ ジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベン ゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

【0024】カルバモイル基には、置換カルバモイル基 10 が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれ る。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル 基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0025】アルコキシカルボニル基には、置換アルコ キシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニ ル基としては、炭素原子数が2~20のアルコキシカル ボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親 水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例に は、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基 が含まれる。

【0026】アリールオキシカルボニル基には、置換ア リールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオ キシカルボニル基としては、炭素原子数が7~20のア リールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例 には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキ シカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含 まれる。

【0027】複素環オキシカルボニル基には、置換複素 環オキシカルボニル基が含まれる。複素環としては、前 記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環オ キシカルボニル基としては、炭素原子数が2~20の複 素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例に は、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカ ルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基 が含まれる。アシル基には、置換アシル基が含まれる。 前記アシル基としては、炭素原子数が1~20のアシル 基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基 が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基および ベンゾイル基が含まれる。

【0028】アルコキシ基には、置換アルコキシ基が含 まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1~ 20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、 アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性 基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ 基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ 基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポ キシ基が含まれる。

【0029】アリールオキシ基には、置換アリールオキ シ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素 原子数が6~20のアリールオキシ基が好ましい。前記 置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性 基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0030】複素環オキシ基には、置換複素環オキシ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2~20の複素環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含10まれる。

【0031】シリルオキシ基としては、炭素原子数が1~20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0032】アシルオキシ基には、置換アシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1~20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ 20基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0033】カルバモイルオキシ基には、置換カルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、Nーメチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【 0 0 3 4】アルコキシカルボニルオキシ基には、置換アルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が 2 ~ 2 0 のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0035】アリールオキシカルボニルオキシ基には、 置換アリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。前 記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原 子数が7~20のアリールオキシカルボニルオキシ基が 好ましい。前記アリールオキシカルボニルオキシ基の例 には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0036】アミノ基には、置換アミノ基が含まれる。 40 該置換基としてはアルキル基、アリール基または複素環基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基には、置換アルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基が好ましては、炭素原子数1~20のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。アリールアミノ基には、置換アリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6~20のアリール 50

アミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基および2ークロロフェニルアミノ基が含まれる。複素環アミノ基には、置換複素環アミノ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環アミノ基としては、炭素数2~20個の複素環アミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

10

【0037】アシルアミノ基には、置換アシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2~20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、Nーフェニルアセチルアミノおよび3,5ージスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0038】ウレイド基には、置換ウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1~20のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0039】スルファモイルアミノ基には、置換スルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N, Nージプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0040】アルコキシカルボニルアミノ基には、置換アルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2~20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0041】アリールオキシカルボニルアミノ基には、 置換アリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前 記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原 子数が7~20のアリールオキシカルボニルアミノ基が 好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含 まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例に は、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0042】アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基には、置換アルキルスルホニルアミノ基及び置換アリールスルホニルアミノ基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1~20のアルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含

まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリール スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ 基、Nーフェニルーメチルスルホニルアミノ基、フェニ ルスルホニルアミノ基、および3ーカルボキシフェニル スルホニルアミノ基が含まれる。

【0043】複素環スルホニルアミノ基には、置換複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1~12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例に10は、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基の例には、2ーチエニルスルホニルアミノ基、3ーピリジルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0044】アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基には、置換アルキルチオ基、置換アリールチオ基及び置換複素環チオ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキル20チオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2ーピリジルチオ基が含まれる。

【0045】アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基には、置換アルキルスルホニル基および置換アリールスルホニル基が含まれる。アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基をあげる事ができる。

【0046】複素環スルホニル基には、置換複素環スルホニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1~20の複素環スルホニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニル基の例には、2-チエニルスルホニル基、3-ピリジルスルホニル基が含まれる。アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基には、置換アルキルスルフィニル基および置換アリールスルフィニル基が含まれる。アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基およびアリールスルフィニル基が含まれる。アルキルスルフィニル基が含まれる。アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基の例としては、それぞ40れメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基をあげる事ができる。

【0047】複素環スルフィニル基には、置換複素環スルフィニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1~20の複素環スルフィニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルフィニル基の例には、4ーピリジルスルフィニル基が含まれる。

【0048】スルファモイル基には、置換スルファモイ 50 い非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原

ル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー (2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

【0049】本発明において、特に好ましい構造は、下記一般式(1a)で表されるものである。

一般式 (1 a)

[0050]

【化5】

$$Z^{2} \xrightarrow{Z^{1}} N = N \xrightarrow{R^{2}} N \xrightarrow{R^{5}} N \xrightarrow{R^{5}} Q \xrightarrow{R^{4}-N} R^{3}$$

【0051】式中、R¹、R²、R⁵およびR°は一般式 (1)と同義である。R³およびR⁴は各々独立に水素原 子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族 基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ア リールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル スルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファ モイル基を表す。中でも水素原子、芳香族基、複素環 基、アシル基、アルキルスルホニル基もしくはアリール スルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環 基が特に好ましい。

【0052】 Z¹はハメットの置換基定数σp値が0. 20以上の電子吸引性基を表す。 Ζ¹はσρ値が 0.3 0以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以 上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子 吸引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望 ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電 子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素 数2~20のアシル基、炭素数2~20のアルキルオキ シカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~20 のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールス ルホニル基、炭素数1~20のカルバモイル基及び炭素 数1~20のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好 ましいものは、シアノ基、炭素数1~20のアルキルス ルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基で あり、最も好ましいものはシアノ基である。 Z²は水素 原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族 基もしくは複素環基を表す。Z2は好ましくは脂肪族基 であり、更に好ましくは炭素数1~6のアルキル基であ る。Qは水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪 族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。中でもQは5 ~8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基 が好ましい。前記5~8員環は置換されていてもよい し、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。 その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。好まし

子または炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられる。

【0053】一般式(1a)で説明した各置換基の水素 10 原子は置換されていても良い。該置換基としては、一般 式(1)で説明した置換基、G、R1、R2で例示した基 やイオン性親水性基が挙げられる。ここで、本明細書中 で用いられるハメットの置換基定数 σ p 値について説明 する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に 及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年 にL. P. Hammettにより提唱された経験則であ るが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメッ ト則に求められた置換基定数にはσρ値とσm値があ り、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことがで 20 きるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange' s Handbook of Chemistry」第 12版、1979年 (Mc Graw-Hill) や 「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、19 79年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換 基をハメットの置換基定数σρにより限定したり、説明 したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知 の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではな く、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて 測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基を 30 も含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式 (1a) の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれ るが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に 関係なくσρ値を使用する。本発明において、σρ値を このような意味で使用する。

【0054】ハメット置換基定数σρ値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基)を例として挙げることができる。ハメットσρ値が0.45以上 40の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、mークロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、nープロピルスルフィニルン、アリールスルフィニル基(例えば、nープロピルスルフィニルン、アリールスルフィニル基(例えば、Nーエチルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、Nーエチルスルファモイル、N, Nージメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げ

ることができる。ハメット置換基定数σρ値が0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキ シ基 (例えば、アセトキシ)、カルバモイル基 (例え ば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバ モイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロ ロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例え ば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ 基 (例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化ア ルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以 上のσρ値が0.15以上の電子吸引性基で置換された アリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペン タクロロフェニル)、およびヘテロ環(例えば、2-ベ ンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニ ルー2-ベンゾイミダゾリル)を挙げることができる。 σ p 値が 0. 2 0 以上の電子吸引性基の具体例として は、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

14

【0055】前記一般式(1)で表されるアゾ染料とし て特に好ましい置換基の組み合わせは、R5およびR6と して好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、 複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ま しくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基 であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素 環基である。ただし、R5およびR6が共に水素原子であ ることは無い。Gとして好ましくは、水素原子、ハロゲ ン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシ ルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲ ン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好 ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。 Aのうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、 イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾー ル環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環 であり、最も好ましくはピラゾール環である。B¹およ $\overrightarrow{U}B^2\overrightarrow{N}$ $\overrightarrow{C}R^1 = \overrightarrow{C}R^2 = \overrightarrow{C}R^3 = \overrightarrow{C}R^3 + \overrightarrow{C}R^3 +$ ²は各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原 子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、ヒド ロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基で あり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボ キシル基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0056】尚、前記一般式(1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0057】前記一般式(1)で表されるアゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。

[0058]

【表 1】

		1.2	
染料	R ₁	R,	R ₃
a-1	-s N	-C ₈ H ₁₇	C _B H ₁₇
a-2	~SCI .	—€C _B H ₁₇	CH ₃
ε−3	S CI CI	CH_3 CH_3	
e-4	→ ^S	OC ₈ H ₁₇	C _e H ₁₇
a-5	S NNO₂	CH₃ CH₃	СН ₃

[0059]

	R ₂		
染料	R ₁	R,	· R ₃
a-6	-S 50,NH (CH,), 0	-СН	-С-сн
e-7	SO ₂ Net (CH ₂) OCH ₂ CH	CH ₃	————сн _а
a-8	S NHCOCH-O	-C ₈ H ₁₇	-C ₈ H ₁₇
a-9	(n)C _a H ₁ ,Q C _a H ₁ ,Q	CH ₃	C ₈ H ₁₇ (t)
a-10	→ ^s C _I	OC 12H2S	OC12H25

[0060]

- 杂料	R,	R ₂	R ₃	R₄
a-11	+	SON	—С -сн, .	{
a-12	~>	-ST COOH	{so₃κ .	-€
a-13	CI	$ \begin{array}{c} S \\ N \end{array} $ $ \begin{array}{c} S \\ SO_3 K \end{array} $ $ (4,5-nix) $	{so ₃ к	-Ссоон
a-14	+	SO _a Na	CH ₃ SO ₃ Na CH ₃	CH ₃ SO ₃ Ne CH ₃
a-15	+	-STO-K	CH ₉ SO ₃ K	CH ₃ SO ₃ K
a-16	+	√ _N Ci.	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CO ₂ H) ₂
a-17	+	-\$ 50 ₃ Na	CH ₃	CH ₃ SO ₃ Na

[0061]

【表4】

- 染料	R,	R _z	R₃	R ₄
в —1 8	→ _N	→ _N	CH ₃	сн _э
a19	-√s Ci .	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	сн,
a-20	$\stackrel{s}{\leftarrow}$	-coch,	C ₈ H ₁₇ (t)	C _B H ₁₇ (t)
a21	√s CI	-SO _E CH ₃	H _s C ————————————————————————————————————	C ₈ H ₁₇ (t)
a - 22	\prec_{N}^{s}	н	CH ₃	CH ₃
a-23	→ _N	н	CH ₃	-ÇH²
a-2 4	-s	н	CH ₆	CH,
a-25	\rightarrow°	~°\\	CH ₉	CH ₃

[0062]

【表 5】

染料	R _I	R _t	· R ₃	R,
a-26	→ ^s →	SO,NH-(CH2), O	сн,	сн,
a-27	\$ \$02NH (CH2), 0	SO ₂ NH (CH ₂) ₃ O	CH ₃	CH ₃
a-28	→ S CI	NCCH-0	H ₃ C CH ₃	H ₃ C CH ₆
a-29	→ ^s →	-\$	OC ₁₂ H ₂₅	OC, 2H23
a-30	√s No³	NHSO ₂ -OC ₈ H ₁₄ N	-C ₆ H ₁₇	C ₉ H ₁₇ (t)
a-31	SO2NHCH2CH C2H3	SO ₂ NHCH ₂ CH C ₂ H ₃	→ CH ₃	CH3

[0063]

染料

a-33

$$_{N}$$
 $_{N}$ $_{N}$

(5,6-mix)

R,

(5,6-mix)

соок

соон

朵料	R ₁	R,	₽, .	R,
a-36	SOJNa	-S-SOJNA	CH ₆ SO ₃ N ₈	CH ₀ SO ₃ Na CH ₀
a−37	SO ₂ NH-COOK	- √s N	CH ₆ SO ₃ K	CH ₃ SO ₃ K CH ₃ CH ₄
a−38	S So₃⊔	SO ₃ Li	SO ₂ U.	CH ₉
a-39	S CO3NB	SOUND	CH ₂ CH ₂ COOH	02 CH ₃ CH ₂ N(CH ₂ COOH)2
a-40	→s N	-s Sox	CH ₃ CH ₃	CH _a CH _a

[0065]

$a-41 \longrightarrow CN \longrightarrow H CONH_1 SO_1CH_3 \longrightarrow CH_3$ $a-42 \longrightarrow Br \longrightarrow N= COOEt H \longrightarrow N \longrightarrow C_1H_{17}(t) CO$ $a-43 \longrightarrow N SO_1CH_3 \longrightarrow N CONH_2 H \longrightarrow N \longrightarrow CH_3 CO$ $a-44 \longrightarrow CN \longrightarrow CN H H \longrightarrow N \longrightarrow CH_3 SO_2$ $a-44 \longrightarrow CN \longrightarrow CN H H \longrightarrow N \longrightarrow CH_3 SO_2$ $cH_3 \longrightarrow CH_3 \longrightarrow CH_3 CH_3 \longrightarrow CH_3 CH_3 \longrightarrow CH_3$					R _e					
a-41 CN N CN N N N N	R.	R,	R,	R _t	Rs	R ₄	R ₃	R,	R,	染料
$a-43$ N $SO_{1}CH_{3}$ N $N+CH_{3}$ $N+CH_{3}$ CN $N+CH_{3}$ CN $N+CH_{3}$ CN $N+CH_{3}$ CN $N+CH_{3}$ CN CN CN CN CN CN CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3}	<u></u>	CH ₃	OC _E H ₁₇	SO ₂ CH ₃	CONH	н	~ <u>`</u>	CN	сң,	a-41
$a-43$ N $SO_{1}CH_{3}$ N	CH ₃	сосн,	C ₃ H ₁₇ (t)	\prec_{N}^{s}	н	COOEt	N=> N=> NHCH•	Br	+	a-42
a-44 $+$ CN $+$ $+$ $+$ $+$ $+$ $+$ $+$ $+$ $+$ $+$	+	co	\max_	√s → a	Н	CONH ₂	NHCH3 .	SO,CH,	~ <u>~</u>	a-43
a	_i CH ₃	so₂ch,	\rightarrow	√° Z Ca	н	н	-CN .	CN	+	a-44
a ch,	C _B H ₁₇		-Сн.	ССН ₆ 8	CONH₂	н	NO ₂ .	8r	+	a-45
$a-46$ $+$ CN $\stackrel{S}{\longrightarrow}$ CH_3 $+$ $\stackrel{S}{\longrightarrow}$ C_2H_5) —сң	~~~~	СН3	$-\stackrel{s}{\sim}$	н	СН3	\rightarrow^s_N	CN	+	a-46

[0066]

染料	Rı	R,	R,	R ₄	R _e	R,
b-1	сн,	CH3	CN	н	-C ₉ H ₁₇	-C ₈ H ₁₇
b-2	CH3	CH ₃	CN	н	CH ₉ CH ₉	СН
b-3	СН₃	CH,	CONH2	Н	——— с _а н ₁₇	CH ₂
b-4	сн,	сн,	н	н	CH ₃ SO ₃ U	CH ³ SO ³ I
b-5	CH,	н	CN	н	SO ₃ Na	SO ₃ Ne

[0067]

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & CN \\
 & R_2 \\
 & R_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_4 \\
 & R_5
\end{array}$$

染料	R _i	R _z	R _a	R ₄	R ₃	R _e
b-6	сн,	CH3	н	$-\stackrel{s}{\sim}$	сн ₂ сн ₃ сн ₃ сн ₃ сн ₃ сн ₃ сн ₄ сн ₂ со ₂ ко ₃ .	CH3 CH2NCH2COXX2
b-7	CH,	CH,	н	$\stackrel{s}{\prec_{N}}$	CH ₃	- ⟨ _c _e H ₁₇ .
b-8	CH,	н	н	SO₂CH₃		-SO,Na

[0068]

【表11】

				. 9		
染料	R ₁	R,	R,	R ₄ .	R₀	R _e
c-1	-sch	сн,	CN	н	C ₃ H ₁₇ (t)	-C ₈ H ₁₇
c-2	$\overline{}$	н	CONH₂	н	——so₃k ·	———so _s k
c-3	-s ^{so₀K} .	CH ₃	н	- sox	-€so _s K ·	-so,K
c-4	-сн,	сн,	н	S SO ₂ NH (CH ₂) ₅	CH ₃	
c∽5	- ◇	н	н	S NHSO2 OC aH17(1)	CH ₃	C _a H ₁₇ (t)

[0069]

$$R^{1}$$
 S
 $N=N$
 R^{2}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{5}

染料		Rz	R _s	R₄	R _s	R ₆
였다 d-1	R ₁	CH,	CN	н	—————————————————————————————————————	So ₂ K
d-2	Me	сн,	CN	н	C_2H_5 C_2H_6 C_2H_6	C ₂ H ₄ C ₂ H ₃
d-3	Ме	Н	н	\prec_s	CH ₆ 90 ₃ K	сн _{воз} к сн _в
d-4	Ph	сн,	CONH2	н		-C ₈ H ₁₇
d-5	Ph	сн,	н	- SOONH	—————————————————————————————————————	C ₂ H ₅ -C ₂ H ₅

[0070]

【表13】

$$R_1 \xrightarrow{\begin{smallmatrix} 6 \\ \\ 5 \end{smallmatrix}} N = N = N \xrightarrow{R^2 \\ H-N} N \xrightarrow{R^3} R^4$$

сн,	染料	R,	R ₂	R ₃	R,	R₅	R,
e-3 5.6-diCl CH ₃ H N CN H CH ₃ CH ₄ COCH ₃ e-4 5-CH ₃ H CN H CH ₄ SO ₂ K CH ₅ e-5 5-NO ₂ CH ₃ H SO ₂ CH ₃	e-1	5-C1	CH,	CONH2	H	C _E H ₁₇ (t)	C ₈ H,,(t)
e-3 5.6-diCl CH ₃ H N COCH ₃ e-4 5-CH ₃ H CN H CH ₃ e-5 5-NO ₂ CH ₃ H SO ₂ CH ₃	e-2	5,6-diCl	н	н	$\prec^{\rm s}$	_	-C ₆ H ₁₇
e-4 5-CH ₃ H CN H ————————————————————————————————	e-3	5,6-diCl	GH³	н .	$\stackrel{\hspace{0.1em}\scriptscriptstyle\$}{\longleftarrow}$		COCH ₃
s-5 5-NO, CH, H SO₂CH, CH, CH,	e-4	5-CH ₃	н	CN	. Н		\
	ь −5	5-NO ₂	сн,	н	so₂cн,	-₹	
	NO	C4H9 N C4H9 ←	H CH CH	9		CH, CH, CH, CH,	CH ₅

【0071】本発明のインクジェット記録用インク(本発明のインクともいう)は、前記アゾ染料の少なくとも1種を、水性媒体中に溶解または分散してなり、アゾ染料を好ましくは、 $0.2\sim20$ 質量%含有し、より好ましくは、 $0.5\sim15$ 質量%含有する。

【0072】本発明のインクジェット用インクには、前記マゼンタ色素とともにフルカラーの画像を得る目的で、色調を整えるために他の色素を併用してもよい。併 30用することが出来る色素の例としては以下を挙げることが出来る。

【0073】イエロー染料としては、例えばカップリン グ成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン 類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化 合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例 えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物 類を有するアゾメチン染料;例えばベンジリデン染料や モノメチンオキソノール染料等のようなメチン染料;例 えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のような 40 キノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキ ノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染 料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これら の染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロ ーを呈するものであってもよく、その場合のカウンター カチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機 のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アン モニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さ らにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであ ってもよい。

【0074】マゼンタ染料としては、例えばカップリン グ成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類 を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカ ップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾ ール類を有するアゾメチン染料:例えばアリーリデン染 料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染 料のようなメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフ エニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウ ム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アント ラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサ ジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることがで きる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して 初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合 のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウム のような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウ ム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであっ てもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマー カチオンであってもよい。

【0075】シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料;シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料;フタロシアニン染料;アントラキノン染料;例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離

して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することができる。

【0076】水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等が挙げられる。好ましいものとしては、

C. I. ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、11 1、173、184、207、211、212、214、218、21、223、22 4、225、226、227、232、233、240、241、242、243、24 7

C. I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、6 6、90、93、94、95、98、100、101

C. I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、2 9、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、8 7、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、1 20 32、142、144、161、163

C. I. ダイレクトブルー 1、10、15、22、25、55、67、6 8、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、10 8、109、151、156、158、159、160、168、189、192、19 3、194、199、200、201、202、203、207、211、213、21 4、218、225、229、236、237、244、248、249、251、25 2、264、270、280、288、289、291

C. I. ダイレクトブラック 9、17、19、22、32、51、5 6、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、11 4、117、118、121、122、125、132、146、154、166、16 30 8、173、199

C. I. アシッドレッド35、42、52、57、62、80、82、11 1、114、118、119、127、128、131、143、151、154、15 8、249、254、257、261、263、266、289、299、301、30 5、336、337、361、396、397

C. I. アシッドバイオレット5、34、43、47、48、90、10 3、126

C. 1. アシッドイエロー17、19、23、25、39、40、42、4 4、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、15 1、159、169、174、190、195、196、197、199、218、21 40 9、222、227

C. I. アシッドブルー9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127: 1、129、13 8、143、175、181、205、207、220、221、230、232、24 7、258、260、264、271、277、278、279、280、288、29 0、326

C. I. アシッドブラック7、24、29、48、52:1、172
C. I. リアクティブレッド3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55
C. I. リアクティブバイオレット1、3、4、5、6、7、8、

9、16、17、22、23、24、26、27、33、34 C. I. リアクティブイエロー2、3、13、14、15、17、1 8、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42 C. I. リアクティブブルー2、3、5、8、10、13、14、1 5、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38 C. I. リアクティブブラック4、5、8、14、21、23、26、31、32、34

C. I. ベーシックレッド12、13、14、15、18、22、23、2 4、25、27、29、35、36、38、39、45、46 10 C. I. ベーシックバイオレット1、2、3、7、10、15、1 6、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48

C. I. ベーシックイエロー1、2、4、11、13、14、15、1 9、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40 C. I. ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、4 5、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71

C. I. ベーシックプラック8、等が挙げられる。

【0077】また、本発明で使用するアゾ染料および上記の色素は実質的に水溶性又は水分散性のものである。 具体的には20℃における色素の水への溶解度は2質量%以上であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上である。

【0078】本技術に用いられる顔料としては、市販の ものの他、各種文献に記載されている公知のものが利用 できる。文献に関してはカラーインデックス(The Socie ty of Dyers and Colourists編)、「改訂新版顔料便 覧」日本顔料技術協会編(1989年刊)、「最新顔料応用技 術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版(1 984年刊)、W. Herbst, K. Hunger共著によるIndustrial Organic Pigments (VCHVerlagsgesellschaft、1993年 刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(ア ゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレー トアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、ア ントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、イ ンジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔 料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジ ケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸 性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があ り、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 3 4, 37, 42, 53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 10 1, 108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27, 29,1 7:1など、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7, マグネタ · イトなど、白系顔料のC.I. Pigment White 4,6,18,21な どを挙げることができる。

【0079】画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料(たとえばC. I. Pigment Blue 60など)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Bluel 50 5:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシ

アニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、 アルニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載 の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシ 、アニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンな ど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同 15:4、アルミニウムフタロシアニン)が最も好ましい。 【0080】赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料(好ま しい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、 同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49: 1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、 同184) など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184)、キナクリドン系顔料(好まし い例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、 同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なか でも好ましいものはC. I. Pigment Red 122) 、染め付 けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料(好ま しい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81: 1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同3 9) 、ジオキサジン系顔料 (例えばC. I. Pigment Viole t 23、同37)、ジケトピロロピロール系顔料 (例えばC. I. Pigment Red 254) 、ペリレン顔料(例えばC. I. P igment Violet 29)、アントラキノン系顔料(例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33)、チオインジゴ 系・(例えばC. I. Pigment Red 38、同88) が好ましく用 いられる。

【0081】黄色顔料としては、アゾ顔料(好ましい例 としてはモノアン顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13,14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yello w 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、な かでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用 しなもの)、イソインドリン・イソインドリノン系顔料 (好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など)、キノフタロン顔料(好ましい例とし てはC. I. Pigment Yellow 138など)、フラパントロン 顔料 (例えばC. I. Pigment Yellow 24など) が好まし く用いられる。

【0082】黒顔料としては、無機顔料(好ましくは例 としてはカーボンブラック、マグネタイト)やアニリン 40 ブラックを好ましいものとして挙げることができる。こ の他、オレンジ顔料 (C. I. Pigment Orange 13, 16な ど) や緑顔料 (C. I. Pigment Green 7など) を使用して もよい。

【0083】本技術に使用できる顔料は、上述の裸の顔 料であっても良いし、表面処理を施された顔料でも良 い。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コート する方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質 (例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポ リイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカル 50 など)を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次 の文献や特許に記載されている。

- ① 金属石鹸の性質と応用(幸書房)
- ② 印刷インキ印刷 (CMC出版 1984)
- ③ 最新顔料応用技術 (CMC出版 1986)
- ④ 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- ⑤ 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143 号、同11-166145号

特に、上記4の米国特許に記載されたジアゾニウム塩を カーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔 料や、上記5の日本特許に記載された方法で調製された カプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用する ことなく分散安定性が得られるため特に有効である。

【0084】本発明においては、顔料はさらに分散剤を 用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に 合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分 子分散剤や高分子型分散剤を用いることが出来る。分散 剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等 に記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使 用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナ ジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。本技術 に使用できる顔料の粒径は、分散後で0.01~10μ の範囲であることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu$ であるこ とが更に好ましい。顔料を分散する方法としては、イン ク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使 用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテ ーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミ ル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、イン ペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧 30 ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」 (CMC出版、1986) に記載がある。

【0085】次に、本発明でインクが含有し得る界面活 性剤について説明する。本発明のインクジェット記録用 インクに界面活性剤を含有させ、インクの液物性を調整 することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐 水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた 効果を持たせることができる。

【0086】本発明においては、上記の目的のために種 々の界面活性剤を用いることができるが、中でもベタイ ン系界面活性剤を用いることが好ましい。ここでは、ベ タイン系界面活性剤は例えば油溶性染料の分散に用いた ものをも含むこととする。ここで言うベタイン系界面活 性剤とは、分子中にカチオン性の部位とアニオン性の部 位を両方とも有し、かつ界面活性を有する化合物を表 す。カチオン性の部位としてはアミン性の窒素原子、ヘ テロ芳香族環の窒素原子、炭素との結合を4つ有するホ ウ素原子、リン原子などを挙げることができる。この中 で好ましくはアミン性の窒素原子もしくはヘテロ芳香族 環の窒素原子である。中でも特に第4級の窒素原子であ ることが好ましい。アニオン性の部位としては、水酸

基、チオ基、スルホンアミド基、スルホ基、カルボキシル基、イミド基、リン酸基、ホスホン酸基などを挙げることができる。この中でも特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。界面活性剤分子全体としての荷電は、カチオン、アニオン、中性のいずれでもよいが、好ましくは中性である。ベタイン系界面活性剤の好ましい添加量(染料の分散に用いた量をも含むこととする)は広い範囲を持つが、好ましくはインク組成物中の0.001~50質量%、さらに好ましくは0.01~20質量%である。以下にベタイン系界面活性剤の具体例を示すが、本発明はもち 10 ろんこれによって限定されるものではない。

[0087]

【化6】

W-1

W-2

E-W

W-4

W-5

$$(n)C_6H_{13}(n)$$

 $(n)C_6H_{13}-N-CH_2COO^{\odot}$
 $C_6H_{13}(n)$

W-6

W-7

W-8

【0088】 【化7】 W-9

W-10

W-11

W-12

W-13

W-14

20

30

40

W-15

W-16

[0089] [化8]

W-17

W-18

【0090】本発明のインクジェット記録用インクは、水性媒体中に、アゾ染料と界面活性剤を溶解および/または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水または水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

【0091】本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そ 50 のあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均

一なインク液とする。このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が、好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

【0093】本発明において用いることができる水混和 性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノー ル、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブ タノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキ 20 サノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類 (例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコー ル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコー ル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、 ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキ サンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサ ントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体 (例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エ チレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコ ールモノブチルエーテル、ジエチレングルコールモノメ 30 チルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテ ル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピ レングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリ コールモノメチルエーテル、トリエチレングルコールモ ノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、 エチレングルコールモノメチルエーテルアセテート、ト リエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレ ングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール - モノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノール アミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、 N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノー ルアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレ ンジアミンン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテ トラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレ ンジアミン) およびその他の極性溶媒 (例えば、ホルム アミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメ チルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラ ン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N ービニルー2ーピロリドン、2ーオキサゾリドン、1、 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリ

ル、アセトン)等が挙げられる。尚、上記水混和性有機 溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

【0094】前記アゾ染料が油溶性染料の場合は、該油 溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に 乳化分散させることによって調製することができる。本 発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上 であることが好ましいが、より好ましくは170℃以上 である。高沸点有機溶媒としては、例えば、フタール酸 エステル類(例えば、ジブチルフタレート、ジオクチル チルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス (2, 4-ジーtert-アミルフェニル) イソフタレ ート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレー ト)、リン酸またはホスホンのエステル類(例えば、ジ フェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ト リクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニ ルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリ シクロヘキシルホスフェート、トリー2-エチルヘキシ ルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジー2-エチルヘキシルフェニルホスフェート)、安息香酸エス テル酸(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、 2, 4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエー ト、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエー

【0095】アミド類(例えば、N、N-ジエチルドデ カンアミド、N, Nージエチルラウリルアミド)、アル コール類またはフェノール類(イソステアリルアルコー ル、2,4-ジーtert-アミルフェノールなど)、 脂肪族エステル類(例えば、コハク酸ジブトキシエチ ル、コハク酸ジー2ーエチルヘキシル、テトラデカン酸 2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルア ゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシ トレート)、アニリン誘導体(N, N-ジブチルー2-ブトキシー5ーtert-オクチルアニリンなど)、塩 素化パラフィン類(塩素含有量10%~80%のパラフ ィン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシ ン酸トリプチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピル ナフタレン、フェノール類 (例えば、2,4-ジ-te rtーアミルフェノール、4ードデシルオキシフェノー 40 ル、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル) フェノー ル)、カルボン酸類 (例えば、2-(2,4-ジーte rt-アミルフェノキシ酪酸、2-エトキシオクタンデ カン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジー2(エチル ヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられ る。高沸点有機溶媒は、油溶性染料に対して質量比で 0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で 使用できる。これらの高沸点有機溶媒は単独で使用して も、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジ 50 ブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2

ーエチルヘキシル) セバケート、ジブチルフタレートと ポリ (N-t-ブチルアクリルアミド)] で使用しても よい。

39

.【0096】本発明において用いられる高沸点有機溶媒 の前記以外の化合物例やこれら高沸点有機溶媒の合成方 法は、例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514 号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,17 1号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,4 54号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765, 897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,00 4,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,1 93,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4, 239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第 4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同 第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、 同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049 号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第27 6,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309, 158A号、同第309, 159A号、同第309, 160A号、同第509, 31 1A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第15 7,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第 2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51 -25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922 号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53 -1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325 号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同 56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-8464 1号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、 同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-94 54号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454 号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237 号、同4-30165 号、同4-232946号、同4-346338号等に記 載されている。

【0097】本発明では、油溶性性染料や高沸点有機溶 媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散 の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒 を併用することができる。併用することができる低沸点 有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以 下の有機溶媒である。例えばエステル類(例えばエチル アセテート、プチルアセテート、エチルプロピオネー ト、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブ アセテート)、アルコール類(例えばイソプロピルアル コール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルア ルコール)、ケトン類(例えばメチルイソブチルケト ン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン)、アミド 類(例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリド ン)、エーテル類(例えばテトラヒドロフラン、ジオキ サン) 等が好ましく用いられるが、これらに限定される ものではない。

【0098】乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっ 50

ては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれかまたは両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

【0099】本発明の乳化分散する際には、種々の界面 活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキ ル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ア ルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハ ク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホ ン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫 酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシ エチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキ ルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステ ル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソ ルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキル アミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオ キシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面 活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチ レンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS(A irProducts&Chemicals社) も好ま しく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキ ルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面 活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157,63 6号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャー No. 308119(1989年) 記載の界面活性剤と して挙げたものも使うことができる。なお、乳化に用い られる界面活性剤は、前述したインクジェット記録用イ ンクの液物性を調整するために添加される界面活性剤と は目的が異なるが、同一種類のものを用いることがで き、結果としてインクの物性調整の機能を果たすことも できる。

【0100】また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエステル類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することが

できる。これらのポリマーは-502、-COO-を含 有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中 に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒 の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量 %以下で用いられることがより好ましい。

41

【0101】乳化分散により油溶性性染料や高沸点有機 溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なの はその粒子サイズのコントーロールである。インクジェ ットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高める には平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体 10 積平均粒子サイズで好ましくは1μm以下、より好まし くは5~100 n m である。前記分散粒子の体積平均粒 径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光 散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の41 7~418ページに記載されている方法を用いるなど、 公知の方法で容易に測定することができる。例えば、イ ンク中の粒子濃度が 0. 1~1質量%になるように蒸留 水で希釈して、市販の体積平均粒子サイズ測定機(例え ば、マイクロトラックUPA (日機装(株) 製))で容 易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用 20 した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であ り特に好ましい。体積平均粒径とは粒子体積で重み付け した平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子 の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総 体積で割ったものである。体積平均粒径については「高 分子ラテックスの化学」(室井宗一著 高分子刊行 会)」119ページに記載がある。

【0102】また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に 大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒 子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらない 30 までも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐 出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが 分かった。これを防止するためには、インクにした時に インク1μL中で5μm以上の粒子を10個以下、1μ m以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要であ る。これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の 遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これ らの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分 散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、 インクカートリッジに充填する直前でもよい。平均粒子 40 サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段と して、機械的な乳化装置を用いることができる。

【0103】乳化装置としては、簡単なスターラーやイ ンペラー撹拌方式、インライン撹拌方式、コロイドミル 等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いること ができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましい ものである。高圧ホモジナイザーは、米国特許4533 254号明細書、特開平6-47264号公報等に詳細 な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴー

C.)、マイクロフルイダイザー(MICROFLUI DEX INC.)、アルティマイザー(株式会社スギ ノマシン) 等がある。また、近年になって米国特許57 20551号明細書に記載されているような、超高圧ジ エット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイ ザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高圧 ジェット流を用いた乳化装置の例として、De BEE2 000 (BEE INTERNATIONAL LT D.) が挙げられる。

42

【0104】高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は5 OMPa以上であり、好ましくは60MPa以上、更に 好ましくは180MPa以上である。例えば、撹拌乳化 機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で 2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法で ある。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、 湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリ ッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを 通過させる方法も好ましい方法である。高沸点有機溶媒 に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性お よび安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好 ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じ て各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発 法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機 溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うの が好ましい。

【0105】また、本発明のインクジェット記録用イン クは消泡剤を含むものである。本発明における消泡剤と は、起泡の原因物質に代わって自ら液体表面に存在し、 自分自身には泡膜の薄化に抵抗する反発力を付与する力 の無い化合物を指す。具体的にはアルコール類、エーテ ル類、脂肪酸エステル類、金属石類、燐酸エステル類、 シリコン類、ノニオン性界面活性剤類等がある。

【0106】アルコール類として例えば、メタノール、 エタノール、ブタノール、オクタノール等がある。脂肪 酸エステル類として例えば、ステアリン酸イソアミル、 コハク酸ジエステル、ジエチレングリコールジステアレ ート、オキシエチレンソルビタンモノラウリル酸エステ ル等が挙げられ、市販品として例えばNopcoChem. Co製の Nopco KFがある。エーテル類として例えば、ジーtーア ミルフェノキシエタノール、3-ヘプチルセロソルブ、 ノニルセロソルブ、3-ヘプチルカルビトール等が挙げ られ市販品として例えば竹本油脂(株)製バイオニンK -17、サンノプコ(株) 製ノプコDF122-NSが 挙げられる。金属石鹸として例えば、ステアリン酸アル ミニウム、オレイン酸カリウム等があり市販品としては サンノプコ(株)製ノプコDF122-NS等が挙げら れる。シリコン類として例えばシリコンオイル、シリコ ンエマルジョン、有機変性シリコンオイル等があり市販 品としてはサンノプコ(株)製SNデフォーマー501 リンホモジナイザー (A. P. V GAULIN IN 50 6、エアープロダクツ (株) 製サーフィノールDF-5

8、サーフィノールDF-695、東レダウコーニング シリコーン(株)製のSM-5513等が挙げられる。

【0107】ノニオン性界面活性剤類として、以下の例 」が挙げられる。

1)アルキルアリルエーテルエチレンオキシド付加体 2)HO-(C₂H₄O)_n-(C₃H₆O)_m-(C₂H₄O)_n-OH で分子量500 ~10000、C₂H₄0含有量が0~55%

3)アルキルエステル型:

R₁(R₂)CHC00(C₂H₄O)_n R₁, R₂:C1~C10のアルキル基 n: 1 ~ 8

4)アセチレンジオール類及びそのエチレンオキシド0~ 8モル付加体

【0108】本発明に用いられる消泡剤としては、これ らの中でもシリコン類及びノニオン性界面活性剤類が好 ましく、中でもHLB値が1~4程度のノニオン性界面 活性剤類が特に好ましい。以上に挙げた消泡剤は単独又 は2種以上併用して用いることができる。

【0109】インク中における消泡剤の添加量としては 0.001~5質量%であることがが好ましく、0.0 1~3質量%であることがより好ましい。添加量が少な 20 すぎると消泡効果が十分現れず、添加量が多すぎるとイ ンク液が層分離を起こしてしまうため好ましくない。

【0110】上記の消泡剤の他に、本発明で得られたイ ンクジェット記録用インクには、インクの噴射口での乾 操による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インク を紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸 収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、 防黴剤、防錆剤、pH調整剤、キレート剤等の添加剤を 適宜選択して適量使用することができる。

【0111】本発明のインク粘度は、25℃において1 ~30mPa·sであることが好ましい。更に好ましく は2~15mPa·sであり、特に好ましくは2~10 mPa・sである。30mPa・sを超えると記録画像 の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。 1 m P a ・s未満では、記録画像がにじむために品位が低下す る。粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能 である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチ レングリコール、トリエタノールアミン、2ーピロリド ン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエ チレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

【0112】本発明で用いるインクジェット記録用イン クは、25℃での静的表面張力が25~50mN/mで あることが好ましい。さらに、25℃での静的表面張力 が30~40mN/mであることが好ましい。インクの 静的表面張力が50mN/mを超えると、吐出安定性の 低下、混色時の滲みの発生、ひげ発生(例えば、マゼン タベタ上に黒文字を印字した場合などに、黒文字からヒ モ状に滲みが発生することがある) などのように印字品 質が著しく低下する。また、インクの静的表面張力が2 5mN/mに満たないと、吐出時にハード表面へのイン 50 る。

クの付着等が生じ、印字不良となる場合がある。

【0113】本発明に使用される乾燥防止剤としては水 より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な 例としてはエチレングリコール、プロピレングリコー ル、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、 チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチルー 1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリ オール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、ト リメチロールプロパン等に代表される多価アルコール 類、エチレングリコールモノメチル(またはエチル) エ ーテル、ジエチレングリコールモノメチル (またはエチ ル) エーテル、トリエチレングリコールモノエチル (ま たはブチル) エーテル等の多価アルコールの低級アルキ ルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチルー2-ピロ リドン、1、3-ジメチル-2-イミダブリジノン、N エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチ ルスルホキシド、3ースルホレン等の含硫黄化合物、ジ アセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化 合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリ ン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好 ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし 2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク 中に10~50質量%含有することが好ましい。

【0114】本発明に使用される浸透促進剤としてはエ タノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ) エチレングリコールモノブチルエーテル、1、2-ヘキ サンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウ ム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を 用いることができる。これらはインク中に10~30質 量%含有すれば充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け (プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用す るのが好ましい。

【0115】本発明で画像の保存性を向上させるために 使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-1856 77号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34 057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合 物、特開昭46-2784号公報、特開平5-1944 83号公報、米国特許第3214463号等に記載され 40 たベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号 公報、同56-21141号公報、特開平10-881 06号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特 表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン 系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 2423 9 号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサ ゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発 する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができ

【0116】本発明では、画像の保存性を向上させるた めに使用される酸化防止剤としては、各種の有機系およ び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有 機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシ フェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール 類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、 アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯 体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具 体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643 の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同N o. 18716の650頁左欄、同No. 36544の 527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開 昭62-215272号公報の127頁~137頁に記 載された代表的化合物の一般式および化合物例に含まれ る化合物を使用することができる。

【0117】本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-20オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。なお、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」(日本防菌防黴学会事典編集委員会編)等に記載されている。また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンソトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。30

【0118】また本発明では分散剤、分散安定剤として 上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性 剤やEDTAに代表されるれるキレート剤等も必要に応 じて使用することができる。

【0119】本発明の画像記録方法に用いられる記録紙 及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フ ィルムおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パル \mathcal{I} , GP, PGW, RMP, TMP, CTMP, CM P、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等を からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダ 一、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添 加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で 製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の 他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであ ってもよく、支持体の厚み10~250μm、坪量は1 0~250g/m²が望ましい。支持体にそのまま受像 層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい し、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレス やアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコー ト層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体に

は、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブテンおよびそれらのコポリマー)やポリエチレンテレフタレートでラミネートした紙およびプラスチックフイルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛)または色味付け染料(例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム)を添加10 することが好ましい。

【0120】支持体上に設けられる受像層には、多孔質 材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には 顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好 ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリ ン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸 アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水 酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、 硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜 鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメン ト、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等 の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の 白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質 シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造 法(気相法)によって得られる無水珪酸及び湿式製造法 によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能である。 【0121】上記顔料を受像層に含有する記録紙として は、具体的には、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-2 17601号、同10-348409号、特開2001 -138621号、同2000-43401号、同20 00-211235号、同2000-309157号、 同2001-96897号、同2001-138627 号、特開平11-91242号、同8-2087号、同 8-2090号、同8-2091号、同8-2093 号、同8-174992号、同11-192777号、

【0122】受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニル 7ルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルトンオードが導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、受像層の耐剥離性の点で好適である。

特開2001-301314号などに開示されたものを

用いることができる。

【0123】受像層は、顔料及び水性バインダーの他に 媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、耐ガス性向上剤、界 面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができ 。る。

【0124】受像層中に添加する媒染剤は、不動化され ていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤 が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特 開昭48-28325号、同54-74430号、同5 4-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23 10 851号、同60-23852号、同60-23853 号、同60-57836号、同60-60643号、同 60-118834号、同60-122940号、同6 0-122941号、同60-122942号、同60 -235134号、特開平1-161236号の各公・ 報、米国特許2484430号、同2548564号、 同3148061号、同3309690号、同4115 124号、同4124386号、同4193800号、 同4273853号、同4282305号、同4450 224号の各明細書に記載がある。特開平1-1612 20 36号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤 を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリ マー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、か つ画像の耐光性が改善される。

【0125】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の含有量は、受像層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0126】耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、 フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオ エーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合 物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMP O化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、アミ ジン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、ア ミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スル 40 フィン酸化合物、糖類、水溶性還元性化合物、有機酸、 無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール 化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、ヘ テロ環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯 体等が挙げられる。これらの具体的な化合物例として は、特開平10-182621号、特開2001-26 0519号、特開2000-260519号、特公平4 -34953号、特公平4-34513号、特公平4-34512号、特開平11-170686号、特開昭6 0-67190号、特開平7-276808号、特開2 50 000-94829号、特表平8-512258号、特 開平11-321090号等に記載のものが挙げられる。

【0127】界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物(例、フッ素油)および固体状フッ素化合物樹脂(例、四フッ化エチレン樹脂)が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号(第8~17欄)、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0128】硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁、特開平9-263036号、特開平10-119423号、特開2001-310547号、に記載されている材料等を用いることが出来る。

【0129】その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、受像層は1層でも2層でもよい。

【0130】記録紙及び記録フィルムには、バックコー ト層を設けることもでき、この層に添加可能な成分とし ては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げ られる。バックコート層に含有される白色顔料として は、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウ ム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウ ム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サ チンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシ ウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダ ルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化 アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水 ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム 等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメン ト、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレ ·ン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有 機顔料等が挙げられる。

【0131】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0132】インクジェット記録紙及び記録フィルムの 構成層(バック層を含む)には、ポリマー微粒子分散物 を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定 化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような 膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物 については、特開昭62-245258号、同62-1 316648号、同62-110066号の各公報に記 載がある。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリ マー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層の ひび割れやカールを防止することができる。また、ガラ 10 ス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添 加しても、カールを防止できる。

49

【0133】本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット(登録商標))方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【 0 1 3 4】本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料および屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

【0135】ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物(置物や人形など)、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関(自動車、バス、電車な*

(ライトマゼンタ用インク液の成分)

マゼンタ染料 (例示化合物 a - 3 6) ジエチレングリコール 尿素 グリセリン トリエチレングリコールモノブチルエーラベンゾトリアゾール PROXEL XL2 [ゼネカ社] 消泡剤 (A1) 界面活性剤 (W-1)

【0140】また、下記の成分に脱イオン水を加え1リ ッターとした後、30~40℃で加熱しながら1時間撹※ *ど)の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等 各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形 成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象 的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が 認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

50

【0136】室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物 (置物や人形など)、照明器具の部材、家具の部材、床 や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料 を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の 他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンな ど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含 すた。

【0137】屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物(置物や人形など)、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像ののみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

20 【0138】以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布(不織布も含む)、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、もしくは反応性基を導入した反応性染料の形で色素を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明 するが、これに限定されるものでは無い。

【0139】実施例1

(インク液の調整)下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30~40℃で加熱しながら1時間撹拌溶解した。その後、平均孔径0.25μmのミクロフィルターで減圧濾過しライトマゼンタ用インク液を調製した。

	10.5g
	150 g
	37 g
	130 g
ーテル	1 3 0 g
	0.07g
	5. 0 g
	10.0g
	6 g

※拌溶解した。その後、平均孔径0.25μmのミクロフィルターで減圧濾過しマゼンタ用インク液を調製した。

(マゼンタ用インク液の成分) マゼンタ染料 (例示化合物 a

マゼンタ染料(例示化合物 a - 3 6) ジエチレングリコール 30.8g

尿素 46.0g

160g

140g

4.5g

0.08g

10.0g

12.0g

51

の添加量及び界面活性剤種を下記の表1に従って変更し

た以外は、全て同様にして実施例2~3、比較例1及び*

グリセリン

トリエチレングリコールモノブチルエーテル

ベンゾトリアゾール

PROXEL XL2 [ゼネカ社]

消泡剤(A 1)

界面活性剤(W-1)【0141】次に、上記の染料種、消泡剤種及び消泡剤

*2を作成した。

[0142]

【表14】

	相或	ን ብኛቲን⁄ያ [₈ /ኒ]	₹£% [g/L]
	染料:(s-36)	10.2	30.8
夹拖列 —1	済 信剤 :A-1	10.0	10.0
	界面对统计W-1	6.0	12.0
	编辑:(s-36)	10.2	30.8
実施列—2	清 6 角:A−1	20.0	20.0
	界面刮绘kW-1	6.0	120
	柴料:(a-36)	10.2	30.8
実施列一3	清色和:A-2	10.0	10.0
	界面活性种-W-1	6.0	12.0
	染料:(x=36)	10.2	30.8
実施例-4	消告射:A−1	10.0	10.0
	界配割生験 W-19	6.0	12.0
	染料:(B-1), (B-2)	10.2 (B-1)	30.8 (B-2)
比较例 —1	溥包斛:A-1	10.0	10.0
	界面活性病+W-1	6.0	12.0
	统料:(s-36)	10.2	30.8
トルをかけるしク	: 古古地 · 神田		l .

30

【0143】上記表で使用した化合物は以下のものであ

る。

[0144]

[化9]

W-19

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{I}_{\oplus} \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{--}\text{N---}\text{CH}_{2}\text{COO}^{\Theta} \\ \text{I} \\ \text{CH}_{3} \end{array}$$

[0145]

【化10】

(W-1)

12.0

【0146】また、上記表で用いた消泡剤は以下のものである。

 $A-1:R_1(R_2)CHCOO(C_2H_4O)_n$

(式中、 $R_1 = C_4 H_9$ 、 $R_2 = C_4 H_9$ 、n = 4)

A-2:2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのエチレンオキシド4モル付加体

【0147】 (インクジェット記録) 上記にて製造した ライトマゼンタ用インク、マゼンタ用インクを、インク 40 ジェットプリンターPM920C (セイコーエプソン株 式会社製) のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フィルム株式会社製のインクジェットペーパーフォト光沢 紙EXに画像を印刷し、下記の評価を行った。その結果 を表15に示す。

【0148】(1)吐出安定性

カートリッジをプリンターにセットし、ノズルからのインクの連続吐出試験を行い、吐出安定性について評価した。

さらにカートリッジをプリンターにセットした状態で、 50 プリンターを2週間室温で放置した後の吐出安定性も評 価した。

〇:安定

△:やや不安定

.×:不安定

【0149】(2)画像保存性

画像保存性の評価については、マゼンタのベタ画像印字 サンプルを作成し、以下の評価を行った。

【0150】 ②光堅牢性

印字直後の画像濃度Ciを反射濃度計(X-Rite31 ーを用い画像にキセノン光(8万5千ルックス)を7日 照射した後、再び画像濃度Cfを測定し色素残存率Ci/Cf* 100を求め評価を行った。画像濃度Ciを1, 1. 5, 2 の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が85 %以上の場合をA、2点が85%未満の場合をB、全て の濃度で85%未満の場合をCとした。

②熱堅牢性

7日間放置し、オゾンガス化放置前後での濃度を反射濃 OTR) にて測定した後、アトラス社製ウェザーメータ 10 度計 (X-Rite31OTR) にて測定し色素残存率 を求め評価した。画像濃度Ciを1, 1.5,2の3点に て評価し、いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の 場合をA、1又は2点が85%未満の場合をB、全ての 濃度で70%未満の場合をCとした。得られた結果を表 15に示す。

*70~80%RHの条件下に7日間に試料を保存する前

後での濃度を、反射濃度計 (X-Rite310TR)

にて測定し色素残存率を求め評価した。画像濃度Ciを

1, 1. 5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色

素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の

場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

オゾンガス濃度が O. 5 ppmに設定されたボックス内に

[0151] 【表15】

③耐オゾン性

	• • • •						
インク	吐出安定性	吐出安定性 (2週間放置 後)	光堅牢性	熟竖牢性	耐オゾン性		
実施例-1	0	0	А	A	A		
実施例-2	0	0	А	Α	A		
実施例-3	0	0	А	A	A		
実施例-4	0	0	А	A	A		
比較例-1	0	×	С	A	С		
比較例-2	Δ	×	A	A	A		

【0152】表15に示される結果より、本発明のイン クをインクジェット記録に用いた場合、比較例にくら べ、優れた保存性を示していた。特に、耐オゾン性にお いて優れた性能を示していた。また、印字性能の評価か ら良好な吐出安定性を示すことが分かる。さらに、本発 明のインクは2週間放置後の吐出安定性において比較例 に比べ顕著に優れた性能を示していた。尚、本発明にお いて使用する受像紙をEPSON社製PM写真用紙、キ ャノン社製 PR101に変更した場合でも上記結果と 同様の効果が見られる。

【0153】実施例1で作製した同じインクを、インク ジェットプリンターBJ-F850 (キャノン社製) の※40

※カートリッジに詰め、同機にてに画像を富士写真フイル 30 ム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリン トし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1 と同様な結果が得られた。また受像紙がEPSON社製 PM写真用紙、キャノン社製 PR101の場合でも同 様の効果が見られた。

[0154]

【発明の効果】本発明によれば、吐出安定性及び画像保 存性に優れ、高画質の画像を与え、過酷な条件でも性能 のよいインクジェット記録用インクおよびインクジェッ ト記録方法が提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

テーマコート*(参考)

C O 9 B 29/042

29/045 29/42

C 0 9 B 29/045 29/42

101Y

В

B41J 3/04 Fターム(参考) 2C056 EA04 FC01

2H086 BA01 BA15 BA33 BA53 BA56

BA59 BA62

4J039 BC05 BC19 BC33 BC40 BC44

BC49 BC50 BC51 BC54 BC55

BC56 BC58 BE02 BE12 BE16

BE22 CA03 CA06 EA41 EA44

EA46 GA24